

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО НАНОЛИСТАМИ ЧЕРНОГО ФОСФОРА, ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. К. Тиан^а, Л. Ху^а, Ё. П. Дон^{а, *}, С. Ф. Чу^{а, **}

^аАньхойский Технологический Университет, Мааншан, 243002 КНР

*e-mail: dongyp524@163.com

**e-mail: xfchu99@hotmail.com

Поступила в редакцию 29.10.2018 г.

После доработки 29.03.2019 г.

Принята к публикации 10.05.2019 г.

Наноллисты черного фосфора были синтезированы методом жидкостного отслаивания при ультразвуковом облучении. Эти синтезированные наноллисты охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии, рамановской спектроскопии и анализа распределения по размеру. Полученные результаты доказывают, что были синтезированы отдельные наноллисты черного фосфора со средним горизонтальным размером 240 нм. Изготовлен стеклоуглеродный электрод, модифицированный наноллистами черного фосфора. Он использован для проведения электрохимической реакции с участием аскорбиновой кислоты. По сравнению со стеклоуглеродным электродом с чистой поверхностью, ток окисления аскорбиновой кислоты возрос почти в 6 раз, а потенциал окисления сдвинулся в сторону отрицательных значений. Это – следствие большой площади поверхности и хорошей способности пленки наноллистов черного фосфора к электрохимическому переносу заряда. Исследовано несколько факторов, влияющих на количество синтезируемых модифицирующих наноллистов черного фосфора, таких как величина рН и скорость развертки потенциала. Для определения аскорбиновой кислоты в интервале концентраций 1–35 нМ использован метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии. При оптимальных условиях наименьшая определяемая концентрация аскорбиновой кислоты равняется 0.3 нМ. Полученные результаты показывают потенциальные возможности применения наноматериалов из черного фосфора в электрохимических сенсорах, что должно способствовать дальнейшему расширению аналитических применений двумерных наноматериалов.

Ключевые слова: наноллисты черного фосфора, аскорбиновая кислота, дифференциальная импульсная вольтамперометрия, модифицированный электрод

DOI: 10.1134/S042485701912017X

ВВЕДЕНИЕ

Аскорбиновая кислота – существенный компонент питания человека, который имеет широкое применение в производстве пищи в качестве антиоксиданта. Ввиду важности аскорбиновой кислоты для здоровья человека, необходимо иметь метод определения ее концентрации. Поэтому был разработан ряд методов определения аскорбиновой кислоты, включая спектрофотометрию, твердофазный иодный метод и жидкостную хроматографию [1–4]. Среди этих методов большое внимание привлекает электрохимический анализ, благодаря своим преимуществам, – таким как простота и высокая чувствительность. Непосредственное окисление аскорбиновой кислоты на традиционных электродах протекает, как перенос одного электрода с образованием радикал-аниона дегидроаскорбиновой кислоты, кото-

рый адсорбируется на поверхности электрода, где и окисляется далее до адсорбированной дегидроаскорбиновой кислоты [5, 6]. Последняя медленно десорбируется в процессе гидролиза, в конце концов образуются дигидратные частицы. Определению аскорбиновой кислоты на электродах с чистой поверхностью часто препятствуют отложение загрязнений на поверхности электрода и высокое перенапряжение. Для того чтобы обойти эти трудности в определении аскорбиновой кислоты применяют химически модифицированные электроды, содержащие на своей поверхности различные иммобилизованные активные медиаторы, например наночастицы [7–17].

В последнее время двумерные (2D) слоистые материалы, включая графен и дихалькогениды переходных металлов, – это развивающийся класс новых материалов со слоями, связанными

слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Эти материалы используются при создании биосенсорных устройств, благодаря их особым электронным, оптическим и механическим свойствам [18–20]. В качестве недавно возникшего преемника 2D-наноматериалов, от кристаллов черного фосфора можно легко отщеплять наноллисты черного фосфора атомной толщины, которые демонстрируют анизотропную электропроводность и пригодны для создания электрохимических устройств [21]. Однако до настоящего времени мало известно об аналитических применениях электродов, модифицированных наноллистами черного фосфора. В настоящей работе наноллисты черного фосфора получены методом жидкостного отслаивания; они использованы для модифицирования стеклоуглеродного электрода. Такой модифицированный электрод демонстрирует прекрасное электрокаталитическое действие на окисление аскорбиновой кислоты, что можно использовать для ее высокочувствительного определения в нейтральных средах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы

Особочистые кристаллы черного фосфора были приобретены у компании Nanjing XFNANO Materials Tech. Co., Ltd. (КНР). N-метил-2-пирролидон, цитохром С и аскорбиновая кислота были приобретены у компании Sigma. Na_2CO_3 , NaHCO_3 , HAc , NaAc , Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 , цистеин, бисфенол А, допамин, мочевиная кислота, лимонная кислота, резорцинол, катехол, гидрохинон и глюкоза были приобретены у компании Sinopharm Chemical Reagents (Шанхай, КНР). Все реактивы имели квалификацию “ч. д. а.” и использовались без дополнительной очистки. Во всех исследованиях использовали дважды перегнанную воду. Карбонатный (Na_2CO_3 – NaHCO_3), ацетатный (HAc – NaAc) и фосфатный (Na_2HPO_4 – NaH_2PO_4) буферные растворы готовили, смешивая 0.2 М растворы сопряженных пар кислота–основание для получения 0.1 М буферного раствора. Значение рН буферного раствора подгоняли, меняя отношение компонентов в паре кислота–основание. Растворы аскорбиновой кислоты готовили ежедневно. Дважды перегнанную воду очищали, пробулькивая через нее азот в течение 10 мин, затем ее использовали для разбавления растворов аскорбиновой кислоты, чтобы избежать окисления растворенным кислородом воздуха. Рабочие растворы получали последовательным разведением исходного раствора, отбирая микроприцеом образцы по 1–10 мкл высококонцентрированного раствора. Таким же образом обрабатывали и реальные образцы, чтобы их концентрация попадала в линейный интервал концентраций.

Синтез наноллистов черного фосфора

Пять миллиграммов порошка черного фосфора добавляли к 1 мл N-метил-2-пирролидона в ступке и растирали в течение 20 мин. Смесь переносили в стеклянный сосуд с 3 мл N-метил-2-пирролидона. Сосуд тщательно запечатывали и облучали ультразвуком мощностью 100 Вт в ледяной бане в течение 8 ч. Полученную в результате дисперсию центрифугировали при 7000 об/мин в течение 20 мин для того, чтобы удалить неотслоившийся (объемный) черный фосфор. Надосадочную жидкость собирали, как источник наноллистов черного фосфора.

Исследование характеристик наноллистов черного фосфора

Методы просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ) и электронной дифракции на отдельных участках были реализованы с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL ARM-200F при ускоряющем напряжении 200 кВ. Распределение частиц по размеру получали с использованием анализатора дзета-потенциала Nano-z. Рамановские спектры снимали на конфокальном лазерном микрорамановском спектрометре LABRAM-HR 750 К с возбуждением на длине волны света 514 нм при мощности лазера 0.5 мВт при комнатной температуре.

Приготовление электродов, модифицированных наноллистами черного фосфора

Стеклоуглеродные электроды диаметром 3 мм были приобретены у компании CH Instruments Co., КНР. Эти стеклоуглеродные электроды механически полировали пастой оксида алюминия (0.3 мкм) и тщательно очищали под действием ультразвука последовательно в спирте и воде. Затем электрод циклировали в 1 мМ растворе $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ между потенциалами -0.20 и 0.60 В (НКЭ) при скорости развертки потенциала 100 мВ с^{-1} до получения пары обратимых окислительно-восстановительных пиков тока на циклической вольтамперограмме, что доказывало чистоту поверхности стеклоуглеродного электрода. После этого электрод сушили в токе N_2 , на его рабочую поверхность наносили 10 мкл суспензии наноллистов черного фосфора, распределяли ее по поверхности электрода и сушили при комнатной температуре. Так получали электроды, модифицированные наноллистами черного фосфора.

Электрохимические измерения

Электрохимические измерения проводили на электрохимическом комплексе CHI 760D (CH Instruments Co., КНР). Использовали стандартную трехэлектродную систему, включающую рабочий

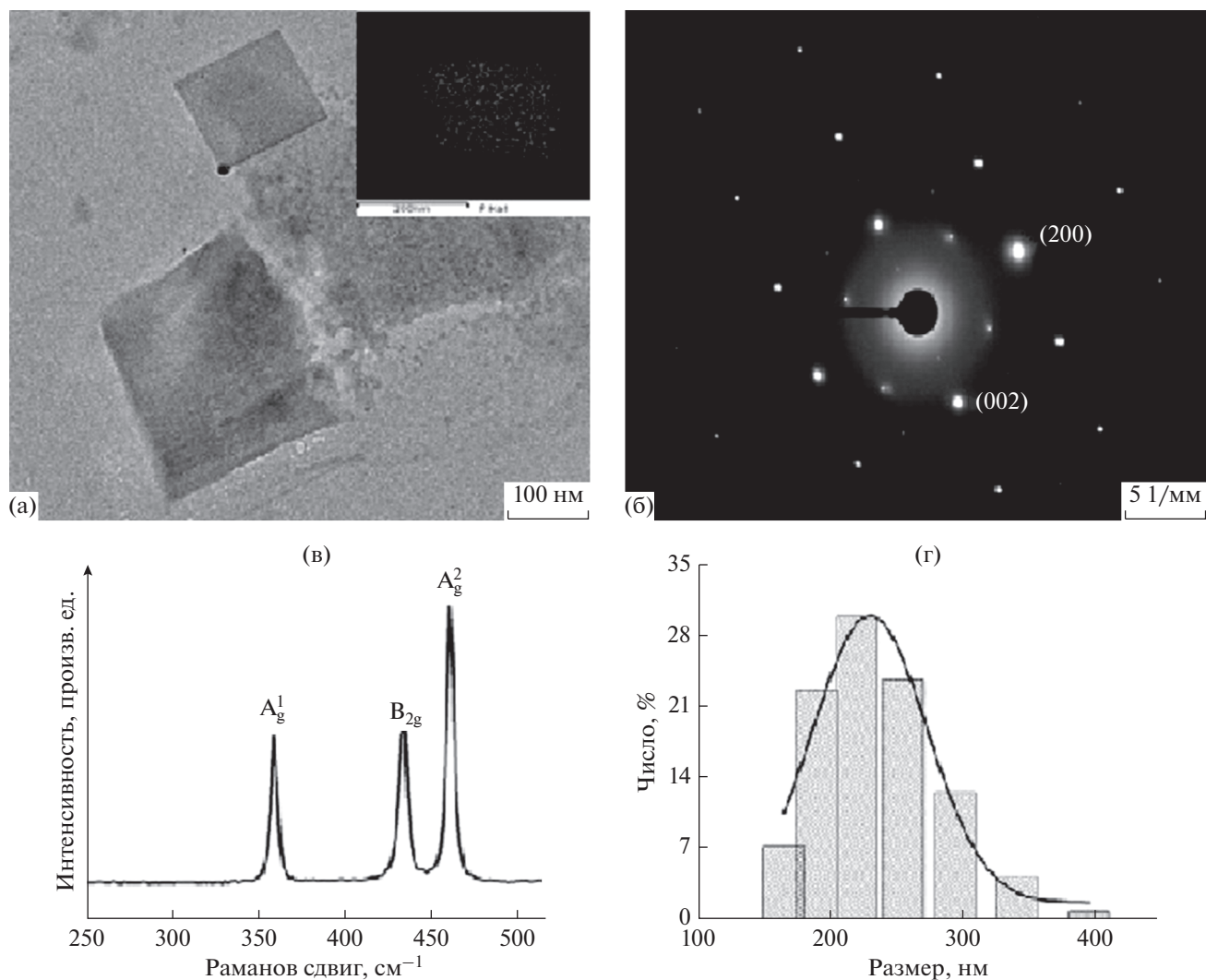


Рис. 1. ТЕМ-микрофотографии (а), гистограмма электронной дифракции на отдельных участках (б), рамановский спектр (в) и распределение по размеру (г) свежееотслоенных наноллистов черного фосфора. Врезка: карта распределения элементного фосфора в наноллистах черного фосфора (по данным рентгеноспектрального электронно-зондового микроанализа).

стеклоуглеродный электрод, модифицированный наноллистами черного фосфора, платиновую проволочку, как противоэлектрод, и насыщенный каломельный электрод (НКЭ), как электрод сравнения. Метод дифференциальной импульсной вольтамперометрии применяли в области потенциалов от 0.20 до 0.55 В при амплитуде 50 мВ, продолжительности импульса 50 мс и высоте ступени потенциала 4 мВ отн. НКЭ. В этих измерениях использовали три электрода, так что каждое исследование повторяли трижды.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики наноллистов черного фосфора

Уже сообщалось, что методику отслаивания в щелочном растворе N-метил-2-пирролидона

можно использовать для стабильного получения наноматериалов из нескольких слоев черного фосфора в воде, которые можно использовать в процессах сверхскоростной фотоники [22]. Однако, об электрохимических применениях свежеприготовленных наноматериалов из черного фосфора почти ничего не известно. В настоящей работе наноматериалы из немногих слоев черного фосфора были приготовлены по вышеописанной методике, лишь с немногими уточнениями. Морфологию наноматериалов из черного фосфора характеризовали методом просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ), рамановской спектроскопии и электронной дифракции на отдельных участках; результаты представлены на рис. 1. Из рисунка видно, что были получены сверхтонкие наноллисты черного фосфора. Элементное картирование фосфора, сделанное на ос-

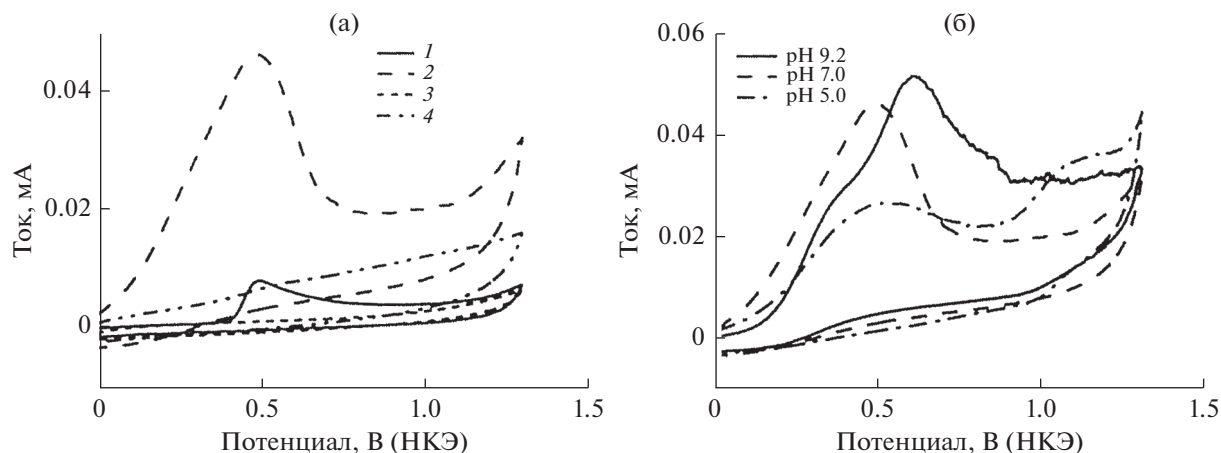


Рис. 2. (а) Циклические вольтамперограммы, снятые на стеклоуглеродном электроде с чистой поверхностью и на электроде, модифицированном нанолитами черного фосфора, в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.4) в отсутствие и в присутствии 1 мкМ аскорбиновой кислоты. (б) Электрохимический отклик 1 мкМ аскорбиновой кислоты на стеклоуглеродном электроде, модифицированном нанолитами черного фосфора, в различных буферных растворах концентрации 0.1 М. 1 – стеклоуглерод с чистой поверхностью в присутствии аскорбиновой кислоты; 2 – электрод, модифицированный нанолитами черного фосфора, в присутствии аскорбиновой кислоты; 3 – стеклоуглерод с чистой поверхностью в отсутствие аскорбиновой кислоты; 4 – электрод, модифицированный нанолитами черного фосфора, в отсутствие аскорбиновой кислоты.

нове спектральной картины, выявило равномерное распределение фосфора, в согласии с расположением нанолитов (врезка к рис. 1а). Кристалличность наноматериалов из черного фосфора исследовали методом электронной дифракции на отдельных участках. Электронные дифрактограммы подтвердили, что продукт отслаивания имеет высококачественное монокристаллическое строение, с орторомбической кристаллической структурой, что находится в хорошем согласии с результатами предшествующих работ [23, 24]. Равномерные решетки на рис. 1б говорят о том, что нанолиты черного фосфора, полученные по методу отслаивания в щелочном растворе N-метил-2-пирролидона, могут сохранять первоначальное кристаллическое состояние. Рамановская спектроскопия дает три характеристических моды A_g^1 , B_{2g} и A_g^2 , расположенных, соответственно, при 265, 441 и 468 cm^{-1} . Эти экспериментальные данные находятся в хорошем согласии с литературными данными [22, 25]. Результаты спектроскопии динамического рассеяния света показывают, что средний поперечный размер отслоившихся нанолитов черного фосфора равняется 240 нм.

Электрохимическое поведение электродов, модифицированных нанолитами черного фосфора

Недавно сообщалось, что наноматериалы из нескольких слоев черного фосфора можно применять в электрохимических сенсорах. Однако о соответствующих экспериментальных исследованиях сообщается редко [21]. В настоящей рабо-

те аскорбиновая кислота выбрана в качестве модельного анализита при исследовании возможного применения нанолитов черного фосфора в электрохимических сенсорах.

Электрохимическое поведение аскорбиновой кислоты сравнивали на стеклоуглеродном электроде с чистой поверхностью и на электроде, модифицированном нанолитами черного фосфора, в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рис. 2а). В отсутствие аскорбиновой кислоты на циклических вольтамперограммах обоих электродов не наблюдалось никаких пиков тока. Емкостной ток на модифицированном электроде выражен сильнее, чем на электроде с чистой поверхностью; это свидетельствует о хорошей проводимости пленки нанолитов черного фосфора. В присутствии аскорбиновой кислоты на электроде с чистой поверхностью появляется единственный пик, который может быть отнесен к окислению аскорбиновой кислоты. Потенциал этого пика тока окисления аскорбиновой кислоты на стеклоуглеродном электроде с чистой поверхностью находится при 0.48 В, а на электроде, модифицированном нанолитами черного фосфора, он уменьшается до 0.47 В. Ток окисления аскорбиновой кислоты на модифицированном электроде превышает ток на электроде с чистой поверхностью в 6 раз. Это уменьшение перенапряжения и рост тока окисления есть результат увеличения площади поверхности электрода, а также электрокаталитического эффекта нанолитов черного фосфора.

Для того чтобы найти оптимальный электролит и подобрать величину рН для определения ас-

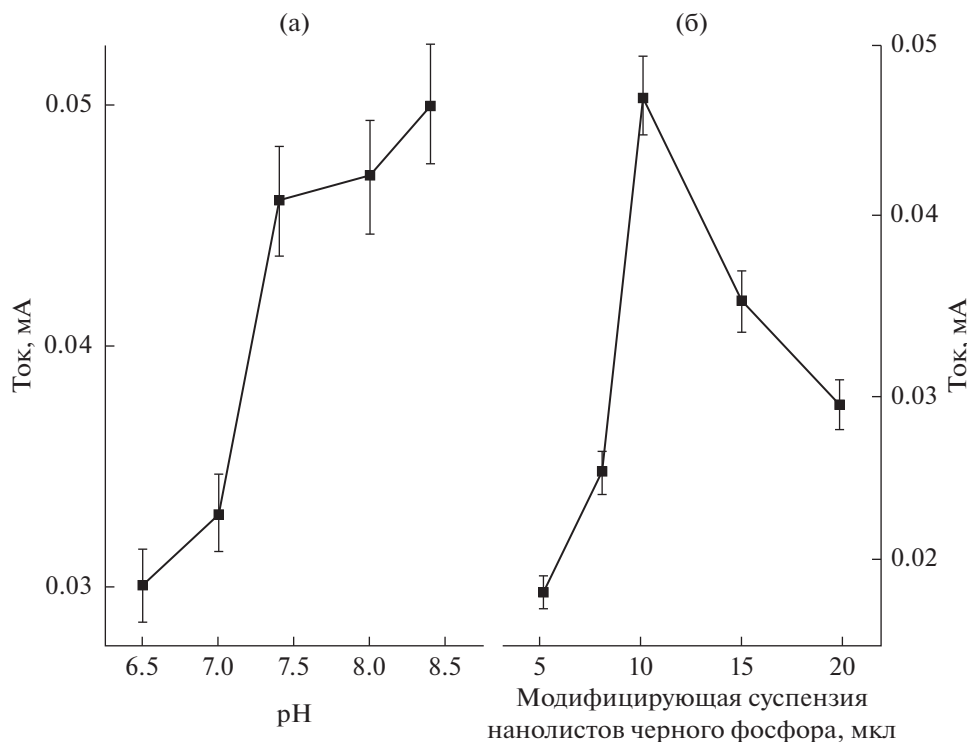


Рис. 3. Влияние значения pH (а) и количества модифицирующей суспензии наноллистов черного фосфора (б) на электрохимический отклик 1 мкМ аскорбиновой кислоты.

корбиновой кислоты, мы перепробовали несколько буферных растворов. Как показано на рис. 2б, циклические вольтамперограммы 1 мкМ аскорбиновой кислоты были сняты на электроде, модифицированном наноллистами черного фосфора, в карбонатном буферном растворе (CBS, pH 9.2), ацетатном буферном растворе (ABS, pH 5.0) и фосфатном буферном растворе (PBS, pH 7.4). Из рис. 2б видно, что в нейтральной и щелочной средах электрохимический отклик выше. Хотя наивысший сигнал тока наблюдался в щелочном растворе, окисление аскорбиновой кислоты там затруднено более высоким, чем в нейтральном растворе, перенапряжением. Имея в виду, что для создания сенсора необходимы условия нейтральной среды, мы выбрали фосфатный буферный раствор в качестве индифферентного электролита для настоящей работы.

Факторы, влияющие на электрохимический отклик

Поскольку значение pK_a аскорбиновой кислоты равняется 4.10, значение pH индифферентного электролита должно влиять на окисление аскорбиновой кислоты через изменение ее зарядового состояния. Сообщалось, что при окислении соли аскорбиновой кислоты до дегидроаскорбиновой кислоты высвобождается ион H^+ ; по этой причи-

не повышение величины pH среды может способствовать окислению аскорбиновой кислоты [26]. С целью оптимизировать электрохимический отклик модифицированного электрода в реакции окисления аскорбиновой кислоты мы исследовали влияние pH на ток методом циклической вольтамперометрии в фосфатных буферных растворах с различными значениями pH, содержащих 1 мкМ аскорбиновой кислоты (рис. 3а). Видно, что с ростом pH ток окисления возрастает и при pH 7.4 достигает плато. Дальнейшее увеличение pH вызывает лишь слабый рост тока окисления. Известно, что изменение pH электролита вызывает изменение формального потенциала аскорбиновой кислоты. Поэтому и термодинамическая движущая сила в катализе должна меняться с pH, из-за чего пиковые токи при различных значениях pH тоже различаются. Анионная форма аскорбиновой кислоты легче окисляется в нейтральных и щелочных растворах, где и получаются более высокие анодные токи [27]. Для того чтобы определять аскорбиновую кислоту в физиологических условиях, для последующих исследований было выбрано значение pH 7.4. Было изучено влияние модифицирующих наноллистов черного фосфора (рис. 3б). Оказалось, что 10 мкл наноллистов черного фосфора вызывают наиболее сильный электрохимический отклик. При дальнейшем увеличении количества наноллистов чер-

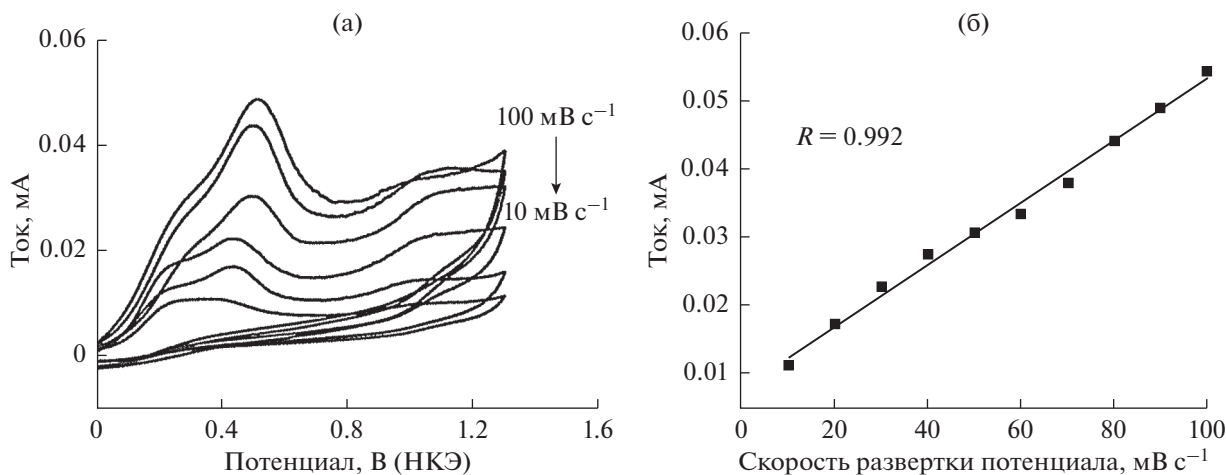


Рис. 4. (а) Влияние скорости развертки потенциала на электрохимическое поведение 1 мкМ аскорбиновой кислоты на модифицированном электроде в 0.1 М фосфатном буферном растворе (рН 7.4). (б) Зависимость пикового тока от скорости развертки потенциала.

ного фосфора электрохимический сигнал начинает уменьшаться, что можно объяснить агрегированием частиц суспензии черного фосфора при их большой концентрации.

На рис. 4 показано влияние скорости развертки потенциала на пиковый ток стеклоуглеродного электрода, модифицированного нанолитами черного фосфора. С ростом скорости развертки потенциала с 10 до 100 мВ с⁻¹ растет и высота пика тока окисления (рис. 4а). Пиковый ток прямо пропорционален скорости развертки потенциала (рис. 4б), что типично для электрохимического процесса, контролируемого адсорбцией. Благодаря большой площади поверхности и хорошей способности к переносу электрона, процесс окисления аскорбиновой кислоты существенно ускорен. Поэтому на стеклоуглеродном электроде, модифицированном нанолитами черного фосфора, определение аскорбиновой кислоты может быть выполнено с большой чувствительностью.

На основе вышеприведенных результатов можно предположить механизм электрокаталитического окисления аскорбиновой кислоты на стеклоуглеродном электроде, модифицированном нанолитами черного фосфора. В нейтральных средах аскорбиновая кислота существует в форме монодепротонированного аскорбат-аниона, который может обладать сродством к нанолитам черного фосфора. Взаимодействие между аскорбиновой кислотой и нанолитами черного фосфора способствует электрохимическому окислению аскорбиновой кислоты. То, что токи окисления зависят от величины рН буферных растворов, говорит о том, что реакция окисления аскорбиновой кислоты включает процесс переноса протона. Поэтому окисление аскорбата до дегид-

роаскорбиновой кислоты включает перенос двух электронов и одного протона на поверхности электрода, как раз как это предполагалось в предыдущей работе [28].

*Электроаналитическое поведение
стеклоуглеродного электрода,
модифицированного нанолитами черного фосфора*

Количественное определение аскорбиновой кислоты проводили методами дифференциальной импульсной вольтамперометрии и циклической вольтамперометрии. Полученные результаты показали, что чувствительность дифференциальной импульсной вольтамперометрии выше, чем чувствительность циклической вольтамперометрии. Поэтому мы записывали токи дифференциальной импульсной вольтамперометрии окисления аскорбиновой кислоты (рис. 5а). Видно, что пиковый ток модифицированного электрода постепенно увеличивается с ростом концентрации аскорбиновой кислоты от 1 до 35 нМ. Рисунок 5б показывает, что между пиковым током и концентрацией аскорбиновой кислоты существует хорошая линейная зависимость. При этом уравнение линейной регрессии имеет вид: $I(\text{мА}) = 0.00199 + 0.00005c$ (нМ). Коэффициент регрессии равняется 0.996, а наименьшая определяемая концентрация оценивается в 0.3 нМ (S/N = 3). В табл. 1 мы сравниваем результаты настоящей работы и предыдущих публикаций. Видно, что чувствительность стеклоуглеродного электрода, модифицированного нанолитами черного фосфора, выше, так что его можно с успехом использовать для чувствительного определения аскорбиновой кислоты [29–34].

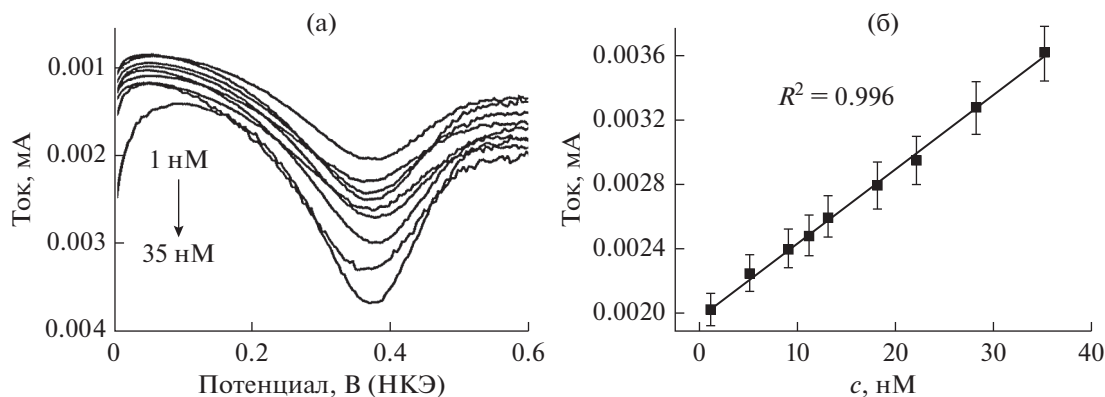


Рис. 5. (а) Дифференциальные импульсные вольтамперограммы аскорбиновой кислоты (от 1 до 35 нМ) на стеклоуглеродном электроде, модифицированном нанолитами черного фосфора. (б) Калибровочная кривая “пиковый ток—концентрация аскорбиновой кислоты”.

*Возможные помехи
и анализ реальных образцов*

Избирательность стеклоуглеродного электрода, модифицированного нанолитами черного фосфора, оценивали в 10 нМ растворах аскорбиновой кислоты, содержащих такую же концентрацию возможных помех, в качестве которых выступали цистеин, бисфенол А, допамин, мочевая кислота, лимонная кислота, цитохром с, резорцинол, катехол, гидрохинон и глюкоза. Оказалось, что допамин, бисфенол А, катехол и гидрохинон могут мешать определению аскорбиновой кислоты из-за очень близких пиков токов их окисления. Другие реагенты из-за того, что их потенциалы окисления сильно отличаются от потенциала окисления аскорбиновой кислоты, не оказывали влияния на ее определение (сигнал из-

менялся менее, чем на 5%). Отсюда, причина избирательности модифицированного электрода в отношении аскорбиновой кислоты есть результат достаточно большой разницы в потенциалах окисления. Мы также исследовали повторяемость модифицированного электрода; при этом относительное стандартное отклонение составило 4.5% ($n = 5$). После того, как модифицированный электрод хранили в холодильнике в течение недели при температуре 4°C, его отклик в 5 нМ растворе аскорбиновой кислоты снизился на 10%. Для того чтобы оценить применимость стеклоуглеродного электрода, модифицированного нанолитами черного фосфора, для анализа реальных образцов, мы провели анализ таблетки витамина С методом стандартных добавок. Таблетку витамина С (125 мг в таблетке) вначале размалывали в порошок, затем растворяли в 0.1 М

Таблица 1. Сравнение методов определения аскорбиновой кислоты на различных модифицированных электродах

Материал электрода	Метод	Область линейности	Наименьшая определяемая концентрация	Ссылка
Цистеин	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	1–50 мкМ	0.2 мкМ	[26]
Au/TiO ₂ /Ti	Циклическая вольтамперометрия	1–5 мМ	–	[27]
Многостенные углеродные нанотрубки—оксид кремния—наночастицы Au	То же	1–5 мМ	–	[28]
Наночастицы Си/полианилин	Амперометрия	5 мкМ–3.5 мМ	2 мкМ	[29]
Графен	То же	0.1–106 мкМ	0.07 мкМ	[30]
Углеродное нановолокно	Дифференциальная импульсная вольтамперометрия	0.04–5.6 мкМ	0.04 мкМ	[31]
Нанолиты черного фосфора	То же	1–35 нМ	0.3 нМ	Настоящая работа

фосфатном буферном растворе. Наконец, мутный раствор центрифугировали для того, чтобы удалить всякий нерастворившийся материал. Полученный раствор постепенно разбавляли фосфатным буферным раствором для проверки линейной зависимости. Записывали дифференциальные импульсные вольтамперограммы в тех же условиях, что и при построении калибровочной кривой. Среднее содержание витамина С в таблетке, найденное методом дифференциальной импульсной вольтамперометрии, равняется 123 мг, а процент обратного извлечения лежал в интервале 97–102%, показывая, что этот модифицированный электрод может быть использован в качестве электрохимического сенсора для определения аскорбиновой кислоты в реальных образцах.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Стеклоуглеродный электрод, модифицированный нанодисками черного фосфора, изготовлен и использован для определения аскорбиновой кислоты в нейтральных растворах. Увеличение тока окисления и снижение перенапряжения окисления аскорбиновой кислоты на модифицированном электроде показывает, что нанодиски черного фосфора способны катализировать электрохимическое окисление аскорбиновой кислоты. Пиковый ток окисления аскорбиновой кислоты на модифицированном электроде возрастает с ее концентрацией по линейному закону в интервале от 1 до 35 нМ, а наименьшая определяемая концентрация составляет 0.3 нМ. Предложенный электрохимический сенсор отличается высокой чувствительностью, хорошей избирательностью и долговременной стабильностью, и потому его с успехом можно использовать в анализе реальных образцов. Полученные результаты показывают, что наноматериалы на основе черного фосфора потенциально пригодны для использования в сенсорах.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Настоящая работа поддержана Национальным Фондом естественных наук КНР (проекты №№ 21575002, 61671019) и Программой инноваций и предпринимательства для студентов колледжей провинции Аньхой (проект № 20181036198).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. French, A.G., Torres, M.E.H., Vega, A.B., Vidal, J.L.M., and Bolanos, P.P., Determination of ascorbic acid and

carotenoids in food commodities by liquid chromatography with mass spectrometry detection, *J. Agri. Food Chem.*, 2005, vol. 53, p. 7371.

2. Silva, F.O., Total ascorbic acid determination in fresh squeezed orange juice by gas chromatography, *Food Cont.*, 2005, vol. 16, p. 55.

3. Lima, M.J.R., Toth, I.V., and Rangel, A.O.S.S., A new approach for the sequential injection spectrophotometric determination of the total antioxidant activity, *Talanta*, 2005, vol. 68, p. 207.

4. Noroozifar, M. and Khorasani-Motlagh, M., Solid-phase iodine as an oxidant in flow injection analysis: determination of ascorbic acid in pharmaceuticals and foods by background correction, *Talanta*, 2003, vol. 61, p. 173.

5. Adams, R.N., Probing brain chemistry with electroanalytical, *Anal. Chem.*, 1976, vol. 48, p. 1130.

6. Rusling, J.F. and Zuman, P., Effects of buffers on polarographic reduction of pyridinecarboxaldehydes, *Anal. Chem.*, 1980, vol. 52, p. 2209.

7. Raoof, J.B., Ojani, R., and Rachid-Nadimi, S., Preparation of polypyrrole/ferrocyanide films modified carbon paste electrode and its application on the electrocatalytic determination of ascorbic acid, *Electrochim. Acta*, 2004, vol. 49, p. 271.

8. Han, X.J., Tang, J.L., Wang, J.G., and Wang, E.K., Electrocatalytic oxidation of ascorbic acid by norepinephrine embedded in lipid cast film at glassy carbon electrode, *Electrochim. Acta*, 2001, vol. 46, p. 3367.

9. Pournaghi-Azar, M.H. and Razmi-Nerbin, H., Electrocatalytic characteristics of ascorbic acid oxidation at nickel plated aluminum electrode modified with nickel pentacyanonitrosylferrate films, *J. Electroanal. Chem.*, 2000, vol. 488, p. 17.

10. Oukil, D., Makhloufi, L., and Saidani, B., Preparation of polypyrrole films containing ferrocyanide ions deposited onto thermally pre-treated and untreated iron substrate: Application in the electroanalytical determination of ascorbic acid, *Sens. Actuators B*, 2007, vol. 123, p. 1083.

11. Kannan, P. and Abraham, J.S., Determination of nanomolar uric and ascorbic acids using enlarged gold nanoparticles modified electrode, *Anal. Biochem.*, 2009, vol. 386, p. 65.

12. Xi, L.L., Ren, D.D., Luo, J.W., and Zhu, Y., Electrochemical analysis of ascorbic acid using copper nanoparticles/polyaniline modified glassy carbon electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 650, p. 127.

13. Li, G., Yang, S.L., Qu, L.B., Yang, R., and Li, J.J., Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and uric acid using a Nafion/multi-wall carbon nanotubes composite film-modified electrode, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 161.

14. Luo, L.Q., Li, Q.X., Ding, Y.P., Zhang, Y., and Shen, X., Docosyltrimethylammonium chloride modified glassy carbon electrode for simultaneous determination of dopamine and ascorbic acid, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, p. 1311.

15. De Moraes, A., Silveira, G., Villis, P.C.M., Maroneze, C.M., Gushikem, Y., Pissetti, F.L., and Lucho, A.M.S., Gold nanoparticles on a thiol-functionalized silica network for ascorbic acid electrochemical detection in presence

- of dopamine and uric acid, *J. Solid State Electrochem.*, 2012, vol. 16, p. 2957.
16. Raoof, J.B., Kiani, A., Ojani, R., Valiollahi, R., and Rashid-Nadimi, S., Simultaneous voltammetric determination of ascorbic acid and dopamine at the surface of electrodes modified with self-assembled gold nanoparticle films, *J. Solid State Electrochem.*, 2010, vol. 14, p. 1171.
 17. Zhang, L., Shi, Z.G., and Lang, Q.H., Fabrication of poly(orthanilic acid)-multiwalled carbon nanotubes composite film-modified glassy carbon electrode and its use for the simultaneous determination of uric acid and dopamine in the presence of ascorbic acid. *J. Solid State Electrochem.*, 2011, vol. 15, p. 801.
 18. Chen, A.C. and Chatterjee, S., Nanomaterials based electrochemical sensors for biomedical applications, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, vol. 42, p. 5425.
 19. Putzbach, W. and Ronkainen, N.J., Immobilization techniques in the fabrication of nanomaterial-based electrochemical biosensors: A review, *Sensors*, 2013, vol. 13, p. 4811.
 20. Pumera, M., Graphene-based nanomaterials and their electrochemistry, *Chem. Soc. Rev.*, 2010, vol. 39, p. 146.
 21. Gusmao, R., Sofer, Z., and Pumera, M., Black phosphorus rediscovered: From bulk material to monolayers. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2017, vol. 56, p. 8052.
 22. Guo, Z.N., Zhang, H., Lu, S.B., Wang, Z.T., Tang, S.Y., Shao, J.D., Sun, Z.B., Xie, H.H., Wang, H.Y., Yu, X.F., and Chu, P.K., Exfoliation, evolution of Raman scattering, and applications to ultrafast photonics, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, vol. 25, p. 6996.
 23. Kang, J., Wood, J.D., Wells, S.A., Lee, J.H., Liu, X., Chen, K.S., and Hersam, M.C., Solvent exfoliation of electronic-grade, two-dimensional black phosphorus, *ACS Nano.*, 2015, vol. 9, p. 3596.
 24. Wang, H., Yang, X., Shao, W., Chen, S., Xie, J., Zhang, X., Wang, J., and Xie, Y., Ultrathin black phosphorus nanosheets for efficient singlet oxygen generation, *J. Am. Chem. Soc.*, 2015, vol. 137, p. 11376.
 25. Mayorga-Martinez, C.C., Sofer, Z., and Pumera, M., Layered black phosphorus as a selective vapor sensor, *Angew. Chem.*, 2015, vol. 127, p. 14525.
 26. Ashok Kumar, S., Lo, P.H., and Chen, S.M., Electrochemical selective determination of ascorbic acid at redox active polymer modified electrode derived from direct blue 71, *Biosens. Bioelectron.*, 2008, vol. 24, p. 518.
 27. Xi, L.L., Ren, D.D., Luo, J.W., and Zhu, Y., Electrochemical analysis of ascorbic acid using copper nanoparticles/polyaniline modified glassy carbon electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 650, p. 127.
 28. Malinauskas, A., Garjonyte, R., Mazeikiene, R., and Jureviciute, I., Electrochemical response of ascorbic acid at conducting and electrogenerated polymer electrode for electroanalytical applications: a review, *Talanta*, 2004, vol. 64, p. 121.
 29. Wang, S.F. and Du, D., Differential pulse voltammetry determination of ascorbic acid with ferrocene-L-cysteine self-assembled supramolecular film modified electrode, *Sens. Actuators B*, 2004, vol. 97, p. 373.
 30. Hosseini, M.G., Faraji, M., and Momeni, M.M., Application of titanium oxide nanotube films containing gold nanoparticles for the electroanalytical determination of ascorbic acid, *Thin Solid Films*, 2011, vol. 519, p. 3457.
 31. Ragupathy, D., Gopalan, A.I., and Lee, W.P., Electrocatalytic oxidation and determination of ascorbic acid in the presence of dopamine at multiwalled carbon nanotube-silica network-gold nanoparticles based nanohybrid modified electrode, *Sens. Actuators B*, 2010, vol. 143, p. 696.
 32. Xi, L.L., Ren, D.D., Luo, J.W., and Zhu, Y., Electrochemical analysis of ascorbic acid using copper nanoparticles/polyaniline modified glassy carbon electrode, *J. Electroanal. Chem.*, 2010, vol. 650, p. 127.
 33. Li, F., Li, J.J., Feng, Y., Yang, L.M., and Du, Z.F., Electrochemical behavior of graphene doped carbon paste electrode and its application for sensitive determination of ascorbic acid, *Sens. Actuators B*, 2011, vol. 157, p. 110.
 34. Liu, Y., Huang, J.S., Hou, H.Q., and You, T.Y., Simultaneous determination of dopamine, ascorbic acid and uric acid with electrospun carbon nanofibers modified electrode, *Electrochem. Commun.*, 2008, vol. 10, p. 1431.